

Veröffentlichungsnummer:

0 154 178
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85101173.4

Int. Cl.⁴: **C 07 D 401/06**
A 01 N 43/54, A 01 N 43/50

Anmeldetag: 05.02.85

Priorität: 16.02.84 JP 26020/84

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.85 Patentblatt 85/37

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: **NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.**
No.4, 2-Chome, Nihonbashi Honcho
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

Erfinder: **Shiokawa, Kozo**
210-6, Shukugawara Tama-ku
Kawasaki-shi Kanagawa-ken(JP)

Erfinder: **Tsuboi, Shinichi**
3-26-1, Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)

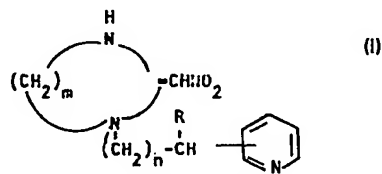
Erfinder: **Kagabu, Shinzo**
432-131-105, Terada-machi
Hachioji-shi Tokyo(JP)

Erfinder: **Koichi, Moriya**
39-15, Namiki-cho
Hachioji-shi Tokyo(JP)

Vertreter: **Ernst, Hilmar, Dr. et al.**
Bayer AG Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk(DE)

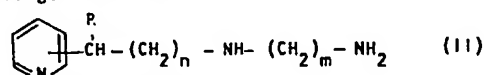
Nitromethylen-Derivate, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie Insektizide, mitizide und nematizide Mittel.

Es werden neue Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel



bereitgestellt, in der R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet, m für 2, 3 oder 4 steht und n für 0, 1, 2 oder 3 steht.

Die neuen Verbindungen werden durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



mit solchen der Formel



erhalten und zeigen sehr gute insektizide, mitizide und nematizide Eigenschaften.

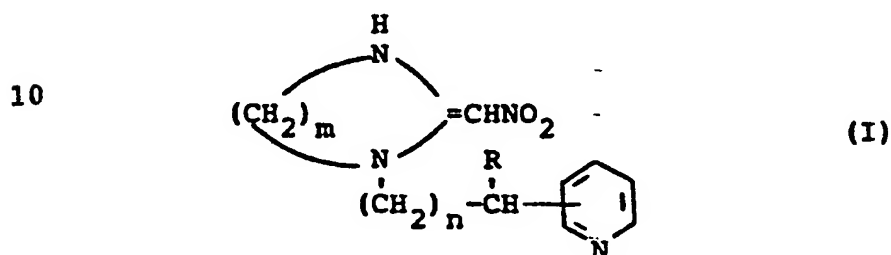
EP 0 154 178 A1

- 1 -

Nitromethylen-Derivate,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie
insektizide, mitizide und nematizide Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Nitromethylen-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie insektizide, mitizide und nematizide Mittel.

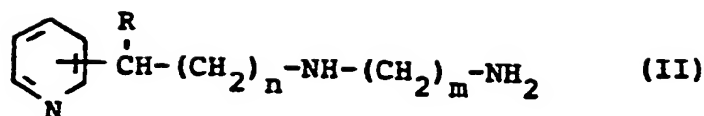
- 5 Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung neue Nitromethylen-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel (I)



- 15 in der
 R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,
 m für 2, 3 oder 4 steht und
 n für 0, 1, 2 oder 3 steht.

20 Die Nitromethylen-Derivate der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können mittels des folgenden allgemeinen Verfahrens i) hergestellt werden, auf das sich die vorliegende Erfindung ebenfalls erstreckt.

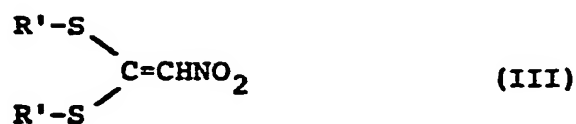
- 25 Ein Verfahren zur Herstellung der Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) umfaßt die Reaktion einer Verbindung der allgemeinen Formel



5

in der R, m und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

10



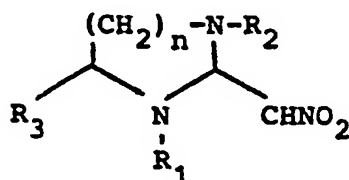
15 in der jedes R' eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden R'-Gruppen zusammen eine niedere Alkyl-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können.

20

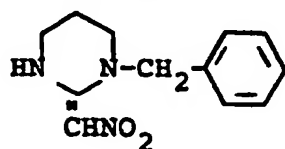
Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin insektizide, mitizide und nematizide Mittel, die Nitromethylen-Derivate der Formel (I) als Wirkstoffe enthalten.

25 Die vor dem Anmeldezeitpunkt der vorliegenden Anmeldung bekannte DE-OS 25 14 402 offenbart, daß 2-Nitromethylen-imidazolin-Derivate und 2-Nitromethylen-hexahydropyrimidin-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel

30

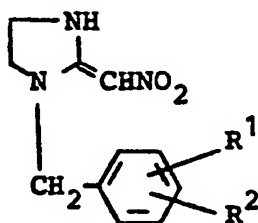


insektizide Aktivität zeigen. Die vorstehende allgemeine Formel umfaßt Fälle mit $n = 2$, $R_1 = \text{Phenyl-(C}_1\text{-C}_2\text{)-alkyl-Gruppe}$ und $R_2 = R_3 = \text{Wasserstoff}$, und die Beschreibung der DE-OS 25 14 402 offenbart eine Verbindung der nachstehenden Formel:



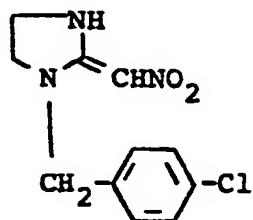
(A-1)

10 Aus der DE-OS 2 732 660 ist bekannt, daß 1-substituiertes Benzyl-2-nitromethylen-imidazolidin-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel



15

20 insektizide Aktivität besitzen. Die Beschreibung dieser Offenlegungsschrift offenbart eine Verbindung der nachstehenden Formel:



(B-1)

30

Zur Schaffung neuer wertvoller Verbindungen mit biologischer Aktivität werden nun neue Nitromethylen-tetrahydropyrimidin-Verbindungen und

Nitromethylen-imidazolidin-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bereitgestellt, welche eine hervorragende Bekämpfungswirkung gegenüber schädlichen Insekten, Milben und Nematoden besitzen.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind gekennzeichnet durch die Tatsache, daß in ihrer chemischen Struktur 2-Nitromethylen-tetrahydropyrimidin, 2-Nitromethylen-imidazolidin oder 2-Nitromethylen-hexahydro-1,3-diazepin ein Grundskelett bildet und, wie aus der allgemeinen Formel (I) deutlich hervorgeht, eine Pyridylalkyl-Gruppe an dem Stickstoff-Atom in der 1-Stellung des genannten Heterorings substituiert ist. Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine Korrelation besteht zwischen dieser chemischen Struktur und der Ausübung hoher Aktivität (Bekämpfungswirksamkeit) durch die Verbindungen der Formel (I). Außerdem wurde gefunden, daß eine besonders überlegene Korrelation nachgewiesen wird, wenn die Pyridylalkyl-Gruppe speziell eine 3-Pyridylmethyl-Gruppe oder 4-Pyridylmethyl-Gruppe ist.

Es wurde außerdem gefunden, daß die Verbindungen der vorliegenden Erfindung bei niedrigen Dosierungen eine besonders hervorragende Bekämpfungswirkung besitzen,

die diejenige der Verbindungen der Formeln (A-1) und (B-1), die in den oben genannten Deutschen Offenlegungsschriften beschrieben sind und den Verbindungen der vorliegenden Erfindung am ähnlichsten sind, weit übertrifft, und daß die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eine ausgeprägte Bekämpfungswirkung gegen Schadinsekten zeigen, die gegenüber Insektiziden vom Typ organischer Phosphate und vom Carbamat-Typ aufgrund langdauernden Einsatzes derselben eine Resistenz entwickelt haben, insbesondere gegen saugende Insekten, wie zum Beispiel Insekten der Ordnung Hemiptera wie Aphiden, Laternenträger und Zikaden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeigen eine Bekämpfungswirkung gegen schädliche Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden, ohne daß Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen auftritt. Des weiteren können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Bekämpfung und Ausrottung einer breiten Palette von Schädlingen eingesetzt werden, darunter saugenden Insekten, beißenden Insekten und anderen Pflanzenparasiten, Schädlingen von Lagergetreide und gesundheitsgefährdenden Schädlingen.

Beispiele für diese Schädlinge sind nachstehend aufgeführt:

Insekten der Ordnung Coleoptera

- | | |
|----|--------------------------------|
| 5 | Callosobruchus chinensis, |
| | Sitophilus zeamais, |
| | Tribolium castaneum, |
| | Epilachna vigintioctomaculata, |
| | Agriotes fuscicollis, |
| 10 | Anomala rufocuprea, |
| | Leptinotarsa decemlineata, |
| | Diabrotica spp., |
| | Monochamus alternatus, |
| | Lissorhoptus oryzophilus und |
| 15 | Lyctus brunneus. |

Insekten der Ordnung Lepidoptera

- | | |
|----|---------------------------|
| | Lymantria dispar, |
| | Malacosoma neustria, |
| 20 | Pieris rapae, |
| | Spodoptera litura, |
| | Mamestra brassicae, |
| | Chilo suppressalis, |
| | Pyrausta nubilalis, |
| 25 | Ephestia cautella, |
| | Adoxophyes orana, |
| | Carpocapsa pomonella, |
| | Agrotis fucosa, |
| | Galleria mellonella |
| 30 | Plutella maculipennis und |
| | Phyllocnistis citrella. |

Insekten der Ordnung Hemiptera

- 5 Nephrotettix cincticeps,
 Nilaparvata lugens,
 Pseudococcus comstocki,
 Unaspis yanonensis,
 Myzus persicae,
 Aphis pomi,
 Aphis gossypii,
 Rhopalosiphum pseudobrassicas,
10 Stephanitis nashi,
 Nazara spp.,
 Cimex lectularius,
 Trialeurodes vaporariorum und
 Psylla spp..

15

Insekten der Ordnung Orthoptera

- Blatella germanica,
 Periplaneta americana,
 Gryllotalpa africana und
20 Locusta migratoria migratorioides.

Insekten der Ordnung Isoptera

- Deucotermes speratus und
 Coptotermes formosanus.

25

Insekten der Ordnung Diptera

- Musca domestica,
 Aedes aegypti,
 Hylemia platura,
30 Culex pipiens,
 Anopheles sinensis und
 Culex tritaeniorhynchus.

Milben

- 5 Tetranychus telarius,
 Panonychus citri,
 Aculus pelekassi und
 Torronomus spp..

Nematoden

- 10 Meloidogyne incognita,
 Bursaphelenchus lignicolus Mamiya et Kiyohara,
 Aphelenchoides besseyi,
 Heterodera glycines und
 Pratylenchus spp..

- 15 Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung wirksam gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (Endo- und Ektoparasiten) wie Zecken, Insekten und Würmer. Beispiele für solche Tierparasiten sind nachstehend angegeben.

20

Zecken

- Oranithodoros spp.,
 Ixodes spp. und
 Boophilus spp..

25

Insekten

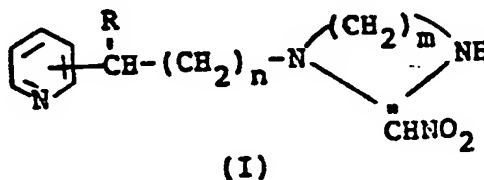
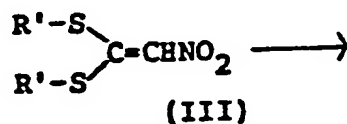
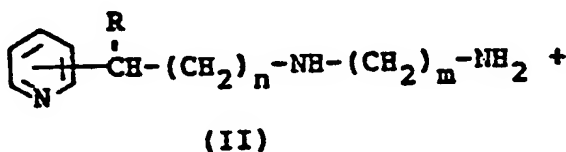
- Gastrophilus spp.,
 Stomoxys spp.,
 Trichodectes spp.
 Rhodnius spp. und
 Ctenocephalidex canis

30

- 35 Substanzen, die eine pestizide Aktivität gegenüber all diesen Schädlingen aufweisen, werden in der vorliegenden Anmeldung gelegentlich einfach als "Insektizide" bezeichnet.

Die Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können in einfacher Weise hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe des folgenden Verfahrens i).

Verfahren i)



(In den Formeln haben R, m, n und R' die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

25

In dem vorstehenden Reaktionsschema bezeichnet R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe, und spezielle Beispiele können Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und n- (iso-, sec- oder tert-) -Butyl einschließen. m bezeichnet 2, 3 oder 4, und n bezeichnet 0, 1, 2 oder 3. R' bezeichnet eine niedere Alkyl-Gruppe, oder die beiden Gruppen R' zusammen bezeichnen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen.

30

Spezielle Beispiele für die niedere Alkyl-Gruppe sind die gleichen wie diejenigen, die oben für R beispielhaft angegeben sind. Die beiden Gruppen R' zusammen bezeichnen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen und können zusammen mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden. Eine Ethylen-Gruppe ist als Beispiel für eine solche Alkylen-Gruppe zu nennen.

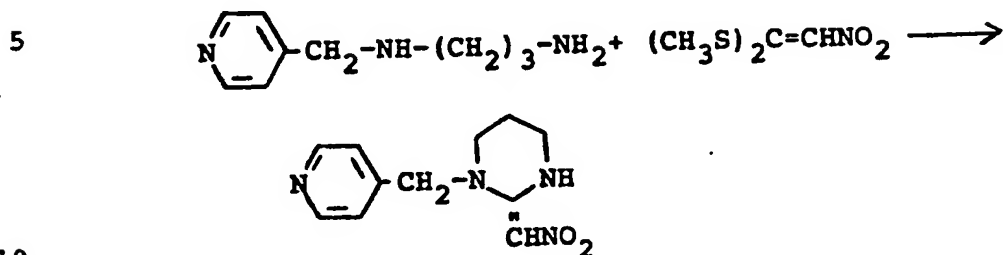
10 In dem durch das obige Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) zählen zu speziellen Beispielen für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (II)

- 15 N-(2-Pyridylmethyl)ethylendiamin,
 N-(3-Pyridylmethyl)ethylendiamin,
 N-(4-Pyridylmethyl)ethylendiamin,
 N-/₂-(4-Pyridyl)ethyl_7ethylendiamin,
 N-(2-Pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 N-/₂-(2-Pyridyl)ethyl_7trimethylendiamin,
 20 N-(3-Pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 N-/₁-(3-Pyridyl)ethyl_7trimethylendiamin,
 N-/₃-(3-Pyridyl)propyl_7trimethylendiamin,
 N-(4-Pyridylmethyl)trimethylendiamin,
 N-/₁-(4-Pyridyl)ethyl_7trimethylendiamin,
 25 N-/₁-(3-Pyridyl)ethyl_7ethylendiamin,
 N-/₁-(4-Pyridyl)ethyl_7ethylendiamin und
 N-(4-Pyridylmethyl)tetramethylendiamin.

Zu speziellen Beispielen für die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (III) zählen

- 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,
 1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen und
 2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

Das vorgenannte Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen beschrieben.



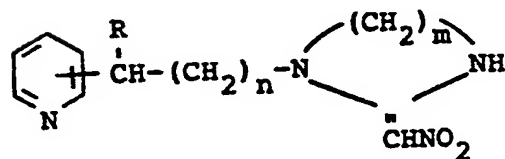
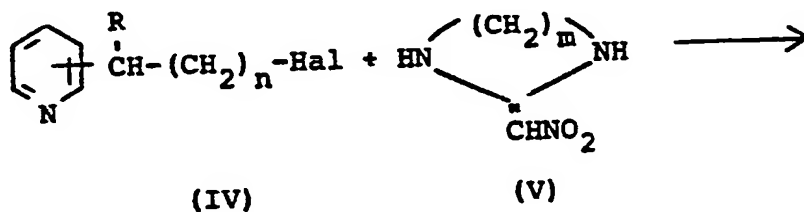
Zweckmäßigerweise kann das vorstehende Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Zu diesem Zweck können sämtliche inerten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel umfassen Wasser; aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können), wie Hexan, Cyclohexan, Petroleumäther, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester wie Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan sowie Basen wie Pyridin.

Das obige Verfahren kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen kann es bei einer Temperatur zwischen -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, zweckmäßigerweise bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 100°C , durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können auch mit Hilfe eines anderen, im Folgenden schematisch dargestellten Verfahrens ii) hergestellt werden.

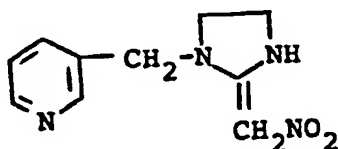
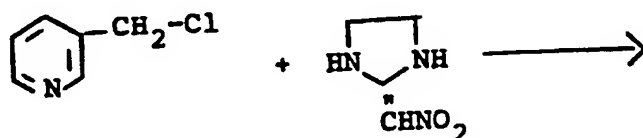
Verfahren ii (Alternativ-Verfahren)



(In den vorstehenden Formeln haben R, m und n die im Vorstehenden angegebene Bedeutung, und Hal bezeichnet ein Halogen-Atom).

In dem durch das obige Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) zählen zu speziellen Beispielen für die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), die ein Ausgangsstoff ist, 3-Pyridylmethylchlorid, 4-Pyridylmethylchlorid und 2-Pyridylmethylchlorid. Die entsprechenden Bromide sind ebenfalls zu nennen. Zu speziellen Beispielen für die Verbindung der allgemeinen Formel (V), die in gleicher Weise ein Ausgangsstoff ist, gehören 2-Nitromethylen-imidazolidin, 2-Nitromethylen-tetrahydropyrimidin und 2-Nitromethylen-hexahydro-1,3-diazepin.

Das vorgenannte Verfahren ii) wird durch das folgende Bezugsbeispiel im einzelnen beschrieben.



Das vorstehende Verfahren kann unter Verwendung der gleichen Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden, wie sie im Vorstehenden beispielhaft für das Verfahren i) aufgeführt sind.

Die vorstehende Reaktion kann in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchgeführt werden. Beispiele für

das säurebindende Mittel sind die Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkoholate von Alkalimetallen sowie tertiäre Amine wie Triethylamin, Diethylanilin und Pyridin, die im allgemeinen verwendet werden.

5

Das vorstehende Verfahren kann wie im Fall des Verfahrens i) innerhalb eines weiten Temperaturbereiches durchgeführt werden. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

10

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können in Form ihrer Salze vorliegen. Die Salze können beispielsweise anorganische Salze, Sulfonate, organische Säure-Salze und Metall-Salze sein. Zu speziellen Beispielen für Verbindungen der vorliegenden Erfindung in Salz-Form zählen

15

20

- 1-(3-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen) tetrahydro-pyrimidin-hydrochlorid,
- 1-(4-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen) tetrahydro-pyrimidin-hydrochlorid,
- 1-(4-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen) imidazolidin-hydrochlorid,
- 1-(3-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen) imidazolidin-hydrochlorid,
- 1-(4-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen) tetrahydro-pyrimidin-p-toluolsulfonat,
- 1-(4-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen) tetrahydro-pyrimidin-succinat und
- 1-(4-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen) tetrahydro-pyrimidin-kupfer(II)-acetat.

25

30

Beispiele für die Streckmittel oder Träger umfassen anorganische Pulver, beispielsweise Löschkalk, Magnesiumkalk, Gips, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Perlit, Bimsstein, Calcit, Diatomeenerde, amorphes Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolithe und Tonminerale (z.B. Pyrophyllit, Talkum, Montmorillonit, Beidellit, Vermikulit, Kaolinit und Glimmer), pflanzliche Pulver wie Getreidepulver, Stärkearten, verarbeitete Stärkearten, Zucker, Glucose und zerkleinerte Stengel von Pflanzen, sowie Pulver aus synthetischen Harzen wie Phenol-Harzen, Harnstoff-Harzen und Vinylchlorid-Harzen.

Beispiele für die oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel wie Alkylsulfonsäureester (z.B. Natriumlaurylsulfat), Arylsulfonsäuren (z.B. Alkylarylsulfonsäure-Salze und Natriumalkylnaphthalinsulfonate), Bernsteinsäure-Salze und Salze von Schwefelsäureestern von Polyethylenglycol-alkylarylethern, kationische oberflächenaktive Mittel wie Alkylamine (z.B. Laurylamin, Stearyltrimethylammoniumchlorid und Alkyldimethylbenzylammoniumchloride) und Polyoxyethylenalkylamine, nicht-ionische oberflächenaktive Mittel wie Polyoxyethylenglycolether (z.B. Polyoxyethylenalkylarylether und deren Kondensationsprodukte), Polyoxyethylenglycolester (z.B. Polyoxyethylenfettsäureester) und Ester mehrwertiger Alkohole (z.B. Polyoxyethylensorbitan-monolaurat) sowie amphotere oberflächenaktive Mittel.

Beispiele für andere Hilfsstoffe umfassen Stabilisatoren, Haftmittel (z.B. landwirtschaftliche Seifen, Casein-Kalk, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Haftmittel vom Vinylacetat-Typ und Acryl-Haftmittel),

Aerosol-Treibmittel (z.B. Trichlorofluoromethan, Dichlorofluoromethan, 1,2,2-Trichloro-1,1,2-trifluoroethan, Chlorbenzol, verflüssigtes Erdgas (LNG) und niedere Ether), die Verbrennung steuernde Mittel für Räucher-
5 chermittel (z.B. Nitrite, Zink-Pulver und Dicyandi-
amid), sauerstoff-abgebende Mittel (z.B. Chlorate),
wirkungsverlängernde Mittel, Dispersions-Stabilisatoren
[z.B. Casein, Tragant, Carboxymethylcellulose (CMC)
und Polyvinylalkohol (PVA)]7 und synergistische Mittel.

10

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können mittels der allgemein auf dem Gebiet der Agrochemikalien gebräuchlichen Verfahren zu verschiedenen Präparaten formuliert werden. Erläuternde Beispiele für solche
15 Anwendungsformen sind emulgierbare Konzentrate, Öl-Präparate, benetzbare Pulver, lösliche Pulver, Suspensionen, Stäubemittel, Granulate, pulvrige Präparate, Räucher-
mittel, Tabletten, Aerosole, Pasten und Kapseln.

20 Die insektiziden, mitiziden und nematiziden Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung können etwa 0,1 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 90 Gew.-% des vorerwähnten Wirkstoffes enthalten.

25 Für den praktischen Gebrauch beträgt die geeignete Menge der aktiven Verbindung in den vorgenannten verschiedenartigen Formulierungen und gebrauchsfertigen Präparaten im allgemeinen etwa 0,0001 bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 10 Gew.-%.

30

Der Gehalt des Wirkstoffs kann in geeigneter Weise je nach der Art der Formulierung, dem Verfahren, Zweck, der Zeit und dem Ort seiner Anwendung sowie dem Zustand

des Auftretens der zu bekämpfenden schädlichen Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden variiert werden.

5 Erforderlichenfalls können die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung weiterhin auch in Kombination mit anderen Agrochemikalien verwendet werden, beispielsweise mit anderen Insektiziden, Fungiziden, anderen Mitiziden, anderen Nematiziden, Anti-Virus-Mitteln, Herbiziden, Pflanzen-Wachstumsregulatoren und Lockstoffen [z.B. Organophosphat-Verbindungen, Carbamat-Verbindungen, Dithio(oder thiol)carbamat-Verbindungen, Organochlor-Verbindungen, Dinitro-Verbindungen, organischen Schwefel- oder metallorganischen Verbindungen, Antibiotika, substituierten Diphenylether-Verbindungen, 10 Harnstoff-Verbindungen und Triazin-Verbindungen] und/oder Düngemitteln. 15

Den im Vorstehenden bezeichneten erfindungsgemäßen Wirkstoff enthaltende verschiedenartige Mittel und gebrauchsfertige Präparate können mittels verschiedener Verfahren zur Anwendung gebracht werden, wie sie allgemein für das Aufbringen von Agrochemikalien gebräuchlich sind, beispielsweise durch Sprühen (Versprühen von Flüssigkeiten, Vernebeln, Zerstäuben, Stäuben, Streuen 20 von Granulat, Wasser-Oberflächenbehandlung, Gießen etc.), Räuchern, Bodenbehandlung (Vermischen mit dem Boden, Spritzen, Bedampfen, Gießen etc.), Oberflächen-Anwendung (z.B. Beschichten, Aufbringen in Form von Bändern, Pulverbeschichten, Bedecken etc.), Eintauchen 25 und Ködern. Sie können auch mittels des sogenannten Ultra-Low-Volume-Sprühverfahrens aufgebracht werden. Nach diesem Verfahren kann der Wirkstoff sogar in einer Konzentration von 100 % eingearbeitet sein. 30

Die Aufwandmenge pro Flächeneinheit beträgt beispielsweise etwa 0,03 bis etwa 10 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,3 bis etwa 6 kg/ha. In besonders gelagerten Fällen können oder sollten sogar die Aufwandmengen außerhalb
5 des angegebenen Bereichs liegen.

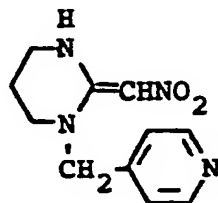
Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein insektizides, mitizides und nematizides Mittel zur Verfügung gestellt werden, das als Wirkstoff die Verbindung der allge-
10 men Formel (I) sowie ein Verdünnungsmittel (ein Lösungsmittel und/oder ein Streckmittel und/oder einen Träger) und/oder ein oberflächenaktives Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einen Stabilisator, ein Haftmittel, ein synergistisches Mittel etc. enthält.

15 Die vorliegende Erfindung macht weiterhin ein Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden verfügbar, das darin besteht, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder in Form
20 einer Mischung mit einem Verdünnungsmittel (einem Lösungsmittel und/ oder einem Streckmittel und/oder einem Träger) und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel, einem synergistischen Mittel etc. auf
25 schädliche Insekten, Milben oder Zecken und Nematoden und/oder deren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgebracht wird.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele im einzelnen erläutert, ist jedoch nicht auf
30 diese speziellen Beispiele allein beschränkt.

Beispiel 1

Eine Mischung aus N-(4-Pyridylmethyl)trimethylen-diamin (16,5 g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (16,5 g) und Methanol (100 ml) wurde 2 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Das erzeugte Gas wurde in einer Alkali-Falle aufgefangen. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt, und die erhaltenen Kristalle wurden abfiltriert, wonach 1-(4-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin (16 g) der nachstehenden Formel in Form blaßgelber Kristalle erhalten wurde. Einengen des Filtrats lieferte weitere 3 g dieser Verbindung. Schmelzpunkt: 226-228°C.

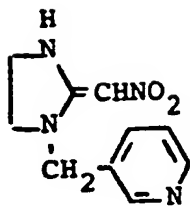


(Verbindung Nr. 1)

Beispiel 2

Eine Mischung aus N-(3-Pyridylmethyl)ethylen-diamin (15,1 g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (18,2 g) und Benzol (150 ml) wurde 4 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Das erzeugte Gas wurde in einer Alkali-Falle aufgefangen. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und zum Sammeln der Kristalle filtriert. Umkristallisieren aus Methanol lieferte 1-(3-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin (17 g) der nachstehenden Formel in Form blaßgelber Kristalle. Schmelzpunkt: 169-171°C.

5



(Verbindung Nr. 2)

- 10 Die nachstehende Tabelle 1 führt die Verbindungen der vorliegenden Erfindung auf, die weitgehend in gleicher Weise wie in den Beispielen 1 und 2 synthetisiert wurden.

Tabelle 1

5

10

15

20

25

30

Verbin- dung Nr.	R	m	n	Pyridin- Bindungs- position	Physikalische Konstante: Schmp.
3	H	2	0	2-	209-212°C
4	H	2	0	4-	203-206°C
5	H	2	1	4-	219-221°C
6	H	3	0	2-	202-203°C
7	H	3	1	2-	105-108°C
8	H	3	0	3-	207-209°C
9	-CH ₃	3	0	3-	171-172°C
10	H	3	2	3-	137-140°C
11	-CH ₃	3	0	4-	222-225°C
12	-CH ₃	2	0	3-	121-122°C
13	-CH ₃	2	0	4-	189-190°C
14	H	4	0	4-	
15	-C ₂ H ₅	2	0	4-	
16	-C ₃ H ₇ -iso	3	0	3-	
17	-C ₃ H ₇ -iso	3	0	4-	
18	-CH ₃	2	1	3-	
19	-C ₂ H ₅	2	0	3-	

Spezielle Beispiele für Salze der oben aufgeführten Verbindungen sind nachstehend aufgezeigt.

Beispiel 3

5

1-(4-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin (0,74 g), das in Beispiel 1 erhalten worden war, wurde in Ethanol (20 ml) gelöst, und konzentrierte Salzsäure (2 ml) wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und vollständig mit Ether gewaschen, wonach das Hydrochlorid (0,72 g) der Verbindung 1 der vorliegenden Erfindung erhalten wurde; Schmp. 185°C (Zers.).

15

Beispiel 4

Die in Beispiel 1 erhaltene Verbindung Nr. 1 (0,73 g) wurde in einem Mischlösungsmittel aus Aceton (10 ml) und Chloroform (50 ml) gelöst, und p-Toluolsulfonsäurehydrat (0,63 g) wurde zugesetzt. Die Mischung wurde 2 h kräftig geschüttelt und dann 3 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und vollständig mit Aceton gewaschen, wonach das p-Toluolsulfonat (1,2 g) der Verbindung 1 der vorliegenden Erfindung erhalten wurde; Schmp. 170-176°C.

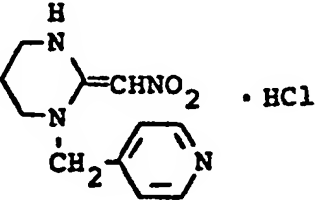
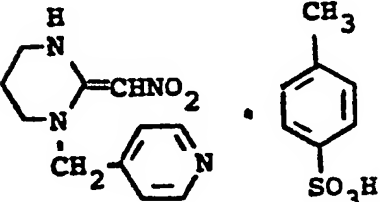
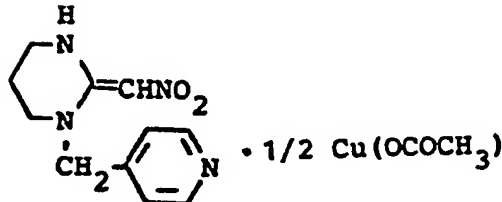
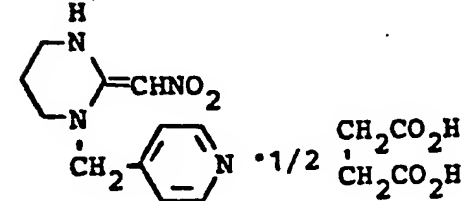
25

Beispiel 5

Die in Beispiel 1 erhaltene Verbindung Nr. 1 (0,74 g) wurde in wasserfreiem Ethanol (50 ml) gelöst, und Kupfer(II)-acetat (0,665 g) wurde zugesetzt. Die Mischung wurde etwa 24 h bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann filtriert. Der erhaltene blaßgrüne Feststoff wurde mit einer kleinen Menge Wasser und danach gut mit Chloroform gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet, wonach das Kupfer-Salz (1,15 g) der Verbindung 1 der vorliegenden Erfindung erhalten wurde; Schmp. 220-225°C (Zers.).

Tabelle 2 zeigt die oben genannten Salze der Verbindung der vorliegenden Erfindung und ein weiteres Beispiel für ein Salz (Salz mit einer organischen Säure).

Tabelle 2

5	Verbindung Nr.	Formel	Physikalische Konstante
10	1-a		beschrieben in Beispiel 3
15	1-b		beschrieben in Beispiel 4
20	1-c		beschrieben in Beispiel 5
25	1-d		Schmp. 180-185°C
30			

Beispiel 6 (Benetzbares Pulver)

15 Teile der Verbindung Nr. 4 der Erfindung, 80 Teile
eines Gemisches (1:5) aus pulvriger Diatomeenerde und
5 Tonpulver, 2 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat und 3
Teile Natriumalkylnaphthalinsulfonat/Formaldehyd-Kon-
densat werden pulverisiert und zu einem benetzbaren
Pulver vermischt. Dieses wird mit Wasser verdünnt und
auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden und/oder
10 ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufge-
sprüht.

Beispiel 7 (Emulgierbares Konzentrat)

15 30 Teile der Verbindung Nr. 2 der Erfindung, 55 Teile
Xylol, 8 Teile Polyoxyethylen-alkylphenylether und 7
Teile Calciumalkylbenzolsulfonat werden unter Rühren
miteinander vermischt, wodurch ein emulgierbares Kon-
zentrat hergestellt wird. Dieses wird mit Wasser ver-
20 dünnt und auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden
und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens
aufgesprüht.

Beispiel 8 (Stäubemittel)

25 2 Teile der Verbindung Nr. 1 der Erfindung und 98 Teile
Tonpulver werden pulverisiert und gemischt, wodurch ein
Stäubemittel hergestellt wird. Dieses wird über schäd-
lichen Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihrem
30 Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 9 (Granulat)

35 Wasser (25 Teile) wird zu einer Mischung aus 10 Teilen
der Verbindung Nr. 8 der Erfindung, 30 Teilen Bentonit

(Montmorillonit), 58 Teilen Talkum und 2 Teilen Ligninsulfonat zugesetzt, und das Gemisch wird gut geknetet. Die Mischung wird mittels eines Extruder-Granulators zu einem Granulat mit einer Korngröße von 0,43 bis 2,0 mm (10 bis 40 mesh) verarbeitet, das dann bei 40°C bis 50°C getrocknet wird, wodurch ein Granulat gebildet wird. Das Granulat wird über schädlichen Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

10

Beispiel 10 (Granulat)

Ein Drehmischer wird mit 95 Teilen Tonmineral-Teilchen mit einer Teilchengrößen-Verteilung zwischen 0,2 und 2 mm beschickt, und unter Drehen des Mixers werden 5 Teile der Verbindung Nr. 1 der Erfindung auf die Tonmineral-Teilchen zur gleichmäßigen Benetzung derselben aufgesprüht. Die feuchte Mischung wird bei 40°C bis 50°C getrocknet, wodurch ein Granulat gebildet wird.

15

20

Das Granulat wird über schädlichen Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 11 (Öl-Präparat)

25

Die Verbindung Nr. 1 der Erfindung (0,5 Teile) und 99,5 Teile Kerosin werden unter Rühren miteinander vermischt, wodurch ein Öl-Präparat gebildet wird. Dieses wird auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgesprüht.

30

Beispiel 12 (Biologischer Test)Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten
Nephotettix cincticeps:

5

Herstellung eines Test-Präparats:

Lösungsmittel:	Xylol	3 Gew.-Teile
Emulgator:	Polyoxyethylen- alkylphenylether	1 Gew.-Teil

10

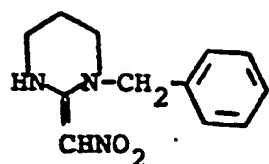
Zur Herstellung eines geeigneten Präparats wurde
1 Gew.-Teil der aktiven Verbindung mit der oben be-
zeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene
Menge Emulgator enthielt, vermischt. Die Mischung wurde
15 mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration
verdünnt.

Test-Verfahren:

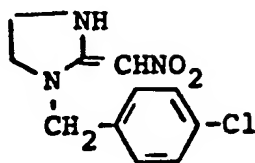
Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in
20 Töpfe von 12 cm Durchmesser gepflanzt waren, wurden pro
Topf 10 ml der mit Wasser verdünnten, eine vorbestimmte
Wirkstoff-Konzentration aufweisenden Lösungen jeder der
wirksamen Verbindungen, die wie oben angegeben herge-
stellt wurden, gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie
25 wurde trocknen gelassen, und über die Reispflanzen wur-
de ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe
gestülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exempla-
re von Nephotettix cincticeps, die gegen Organophos-
phor-Mittel resistent waren, ausgesetzt wurden. Die
30 Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Tem-
peratur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl
der toten Insekten bestimmt und das Vernichtungsver-
hältnis berechnet.

Gegenüber den Vergleichs-Verbindungen mit den Formeln
(A-1) bzw. (B-1)

5



(A-1)



(B-1)

10

zeigten z.B. die nachstehenden Verbindungen gemäß der vor-
liegenden Erfindung unerwartete Vorteile: Verbindung
Nr. 1, 1-a, 2 und 4.

15

Beispiel 13 (Biologischer Test)

Test mit Laternenträgern

Test-Verfahren:

20

Eine wie in Beispiel 12 hergestellte wäßrige Verdünnung
mit vorher festgelegter Konzentration der aktiven Ver-
bindung wurde auf etwa 10 cm hohe Reispflanzen, die in
Töpfen mit einem Durchmesser von 12 cm gezogen wurden,
in einer Menge von 10 ml pro Topf aufgesprüht. Die auf-

25

gesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über
die Reispflanzen wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmes-
ser und 14 cm Höhe gestülpt. 30 ausgewachsene weibliche
Exemplare von Nilaparvata lugens Stal. eines Stammes,
der Resistenz gegen Organophosphor-Mittel zeigte, wur-

30

den unter dem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden in
einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und
2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten be-
stimmt. Das Vernichtungsverhältnis wurde danach berech-
net.

In gleicher Weise wurde das Vernichtungsverhältnis an *Sogatella furcifera* Horvath und Organophosphor-resistenten *Laodelphax striatella* Fallen berechnet.

- 5 Gegenüber den Vergleichs-Verbindungen mit den Formeln (A-1) bzw. (B-1) zeigten z.B. die nachstehenden Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung unerwartete Vorteile: Verbindung Nr. 1, 1-a, 1-b, 1-d, 2, 4, 6, 8 und 9.

10 Beispiel 14 (Biologischer Test)

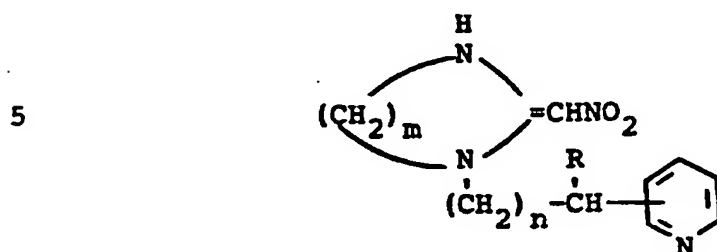
Test mit gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien resistenten *Myzodes persicae* (grünen Pfirsichblattläusen):

15 Test-Verfahren:

- Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die Resistenz gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien zeigten, wurden auf Setzlingen von Eierfrüchten (schwarzen länglichen Auberginen) von etwa 20 cm Höhe
20 ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen mit einem Durchmesser von 15 cm gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine wie in Beispiel 12 hergestellte wäßrige Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration in genügender Menge mit Hilfe
25 einer Spritzpistole auf die Pflanzen aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28°C stehen gelassen. 24 Stunden nach dem Sprühen wurde das Vernichtungsverhältnis berechnet. Für jede Verbindung wurde der Test als Doppelbestimmung durchgeführt.
30 Gegenüber den Vergleichs-Verbindungen mit den Formeln (A-1) bzw. (B-1) und Estox (Handelsprodukt) zeigten z.B. die nachstehenden Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung unerwartete Vorteile: Verbindung Nr. 1, 2 und
35 8.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Nitromethylen-Derivat der allgemeinen Formel



10 in der

R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedrigere Alkyl-Gruppe bezeichnet,

m für 2, 3 oder 4 steht und

n für 0, 1, 2 oder 3 steht,

15 oder ein Salz desselben.

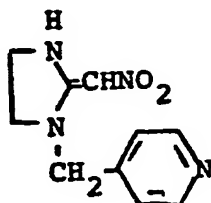
2. Nitromethylen-Derivat oder ein Salz desselben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m 2 oder 3 ist.

20 3. 1-(3-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen)imidazolidin nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel



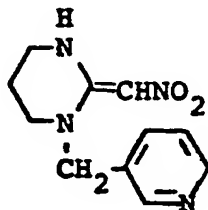
4. 1-(4-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen)imidazolidin nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel

5



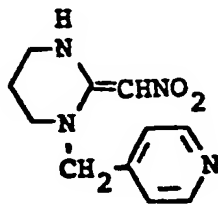
- 10 5. 1-(3-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen)tetrahydropyrimidin nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel

15

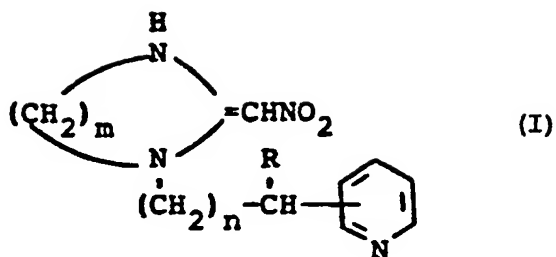


- 20 6. 1-(4-Pyridylmethyl)-2-nitromethylen)tetrahydropyrimidin nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel

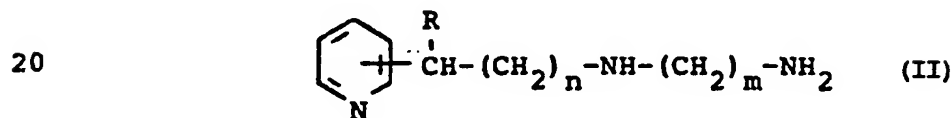
25



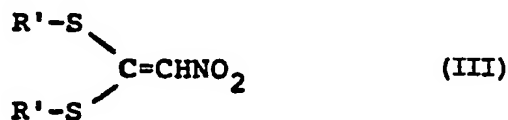
- 30 7. Verfahren zur Herstellung eines Nitromethylen-Derivats der allgemeinen Formel



- 10 in der
 R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedrigere Alkyl-Gruppe bezeichnet,
 m für 2, 3 oder 4 steht und
 n für 0, 1, 2 oder 3 steht,
 15 oder eines Salzes desselben,
 dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel



- in der R, m und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen
 25 Formel



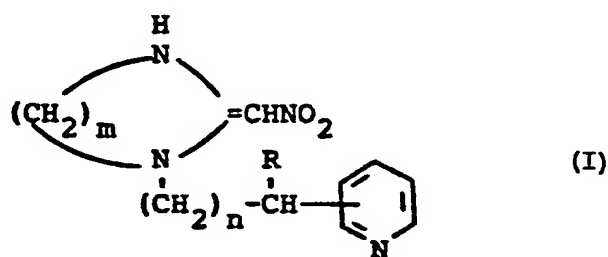
in der jedes R' eine niedrigere Alkyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden R'-Gruppen zusammen eine niedrigere

Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können, umgesetzt wird.

5

8. Insektizides, mitizides und nematizides Mittel, enthaltend als Wirkstoff ein Nitromethylen-Derivat der allgemeinen Formel

10



15

in der

R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedrigere Alkyl-Gruppe bezeichnet,

m für 2, 3 oder 4 steht und

20 n für 0, 1, 2 oder 3 steht,
oder ein Salz desselben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0154178

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85101173.4
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US - A - 3 971 774 (TIEMAN) * Anspruch 1 * --	1,8	C 07 D 401/06 A 01 N 43/54 A 01 N 43/50
A	US - A - 4 002 765 (TIEMAN) * Anspruch 1 * --	1,8	
A	GB - A - 2 014 147 (SHELL) * Formel I * --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, No. 10, 5. März 1979, Columbus, Ohio, USA RASMUSSEN, C.A. H.; VAN DER PLAS, H.C.; GROTENHUIS, P.; KOUDIJS, A. "Pyrimidines. Part LXX. investi- gations into the cine-amination of 4-substituted-5-bromopyrimidi- nes by potassium amide in liquid ammonia." Seite 522, Spalte 1, Zusammen- fassung-Nr. 86 292q & J. Heterocycl. Chem. 1978, 15(7), 1121-5 --	1	<div>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)</div> C 07 D 401/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 19-04-1985	Prüfer HAMMER
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</div>			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

-2-

0154178

Nummer der Anmeldung

EP 85101173.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, Band 94, No. 21, 25. Mai 1981, Columbus, Ohio, USA</p> <p>RONDAHL, LARS. "Synthetic analogs of nicotine IX. Synthesis and biological testing of some piperazine derivatives in regard to nicotine-like activity and anthelmintic effects." Seite 725, Spalte 2, Zusammenfassung- Nr. 175 044k</p> <p>& Acta Pharm. Suec. 1980, 17(5), 292-4</p> <p>----</p>	1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche
WIEN		19-04-1985
Prüfer		HAMMER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument - - - & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.